

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-215520

出 願 人

Applicant(s):

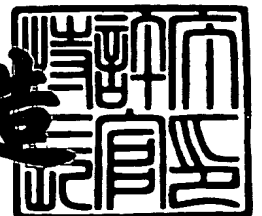
松下電器産業株式会社

RECEIVED
DEC 31 2001
TC 1700

2001年 5月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3050308

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205020028

【提出日】 平成12年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 岩本 和也

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 中西 真二

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100097445

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103355

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

 【識別番号】 100109667

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電気化学装置とその電解質

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極の表面自由エネルギー γ_{se} と電解質の表面張力 γ_l との差 ($\gamma_l - \gamma_{se}$) が、 10 dyne/cm 以下であることを特徴とする非水電気化学装置。

【請求項 2】 電極間に位置するセパレータの表面自由エネルギー γ_{ss} と電解質の表面張力 γ_l との差 ($\gamma_l - \gamma_{ss}$) が、 10 dyne/cm 以下であることを特徴とする非水電気化学装置。

【請求項 3】 電極の表面自由エネルギー γ_{se} と電解質の表面張力 γ_l との差 ($\gamma_l - \gamma_{se}$) が 10 dyne/cm 以下であって、かつセパレータの表面自由エネルギー γ_{ss} と電解質の表面張力 γ_l の差 ($\gamma_l - \gamma_{ss}$) が 10 dyne/cm 以下であることを特徴とする非水電気化学装置。

【請求項 4】 電解質の表面張力が $10 \sim 45 \text{ dyne/cm}$ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電気化学装置。

【請求項 5】 表面自由エネルギーが $1 \sim 35 \text{ dyne/cm}$ である固体要素から構成される電気化学装置において、表面張力が $10 \sim 45 \text{ dyne/cm}$ である非水電解質を用いたことを特徴とする非水電気化学装置。

【請求項 6】 電極に炭素材料を、かつ表面張力が $10 \sim 45 \text{ dyne/cm}$ である非水電解質を用いた請求項 5 記載の非水電気化学装置。

【請求項 7】 非水電解質にフッ素系界面活性剤を添加した請求項 6 記載の非水電気化学装置。

【請求項 8】 非水電解質にフッ素系界面活性剤を $0.0001 \sim 2.0 \text{ wt\%}$ 添加した請求項 7 記載の非水電気化学装置。

【請求項 9】 フッ素系界面活性剤は、フルオロアルキル ($C_2 \sim C_{20}$) カルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-〔フルオロアルキル ($C_6 \sim C_{11}$) オキシ〕-1-アルキル ($C_3 \sim C_4$) スルホン酸ナトリウム、3-〔 ω -フルオロアルカノイル ($C_6 \sim C_8$) -N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、N-〔3-(パーフルオ

ロオクタンスルホンアミド) プロピル] -N、N-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C 7 ~ C 1 3)、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキル (C 4 ~ C 1 2) スルホン酸塩 (L i、N a、K)、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C 6 ~ C 1 0) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C 6 ~ C 1 0) -N-エチルスルホニルグリシン塩 (K)、リン酸ビス (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキル (C 6 ~ C 1 6) エチルリン酸エステル、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物のうちのいずれかである請求項 7 または 8 記載の非水電気化学装置。

【請求項 1 0】 次の一般式 $C_n F_{2n+1} S O_3 N (C_m H_{2m+1}) C H_2 C H_2 O (C H_2 C H_2 O)_x H$ (n は 4 ~ 1 8、m は 1 ~ 4、x は 5 ~ 2 5) を添加物として含むことを特徴とする非水電気化学装置の非水電解質。

【請求項 1 1】 添加物は、0. 0 0 0 1 ~ 2. 0 w t % 添加されている請求項 1 0 記載の非水電気化学装置の非水電解質。

【請求項 1 2】 電極に炭素材料を用い、電解質に請求項 1 0 記載の非水電解質を用いたことを特徴とする非水電気化学装置。

【請求項 1 3】 請求項 1 0 記載の添加物が、0. 0 0 0 1 ~ 2. 0 w t % 非水電解質に添加されている請求項 1 2 記載の非水電気化学装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質を用いた非水電気化学装置に関するものであり、さらに詳しくは非水電解質リチウム二次電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

リチウムやナトリウムなどの軽金属を負極活物質とする非水電解液電気化学装置は、各種電気・電子機器の広範な分野で使用されている。非水電解液電気化学

装置には電池や電気二重層用キャパシター、電解コンデンサ等があるが、特に非水電解液二次電池は、高エネルギー密度を有し、小型軽量化が可能な充放電電池であるため、現在盛んに研究開発が行われている。

【0003】

非水電解液二次電池は、正極と負極と非水電解液と正、負極を隔たせるセパレータから構成されている。

【0004】

正極活物質にはコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4 、 LiMnO_2)、鉄酸リチウム (LiFeO_2) やそれらの遷移金属 (Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe) の一部を他の遷移金属、錫 (Sn)、アルミニウム (Al) 等で置換したもの、酸化バナジウム (V_2O_5)、二酸化マンガン (Mn_2O_3)、酸化モリブデン (MoO_3 、 MoO_2) 等の遷移金属酸化物や硫化チタン (TiS_2)、硫化モリブデン (MoS_2 、 MoS_3)、硫化鉄 (FeS_2) などの遷移金属硫化物などが用いられている。また、これら正極活物質を用い、正極板を作製する際には、該正極活物質の電子伝導性の低さを補うと同時に極板中の保液性を高めるためにカーボンブラックを導電剤として混合して用いられる。

【0005】

一方、負極活物質としてはリチウムイオンやナトリウムイオンを用い、その負極ホスト材として、非晶質炭素材、2000℃以上の温度で焼成した人造黒鉛、天然黒鉛などの炭素材料やアルカリ金属と合金化するアルミニウム (Al)、鉛 (Pb)、錫 (Sn)、ビスマス (Bi)、シリコン (Si) などの金属やアルカリ金属格子間挿入型の立方晶系の金属間化合物 (AlSi 、 Mg_2Si 、 NiSi_2) やリチウム窒素化合物 ($\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_x\text{N}$ (M は遷移金属)) 等が用いられている。

【0006】

近年この種の電池の中で、アルカリ金属を活物質供給源かつ集電体とする非水電解液二次電池よりもアルカリ金属イオンを吸蔵・放出できる上記のようなホスト材料を負極に用いた非水電解液二次電池が主流を占めてきている。

【0007】

非水電解質電池に用いられる電解液としては、炭酸プロピレン（PC）、炭酸エチレン（EC）に代表される環状炭酸エステルや、炭酸ジエチル（DEC）、炭酸ジメチル（DMC）に代表される鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）に代表される環状カルボン酸エステル、ジメトキシメタン（DMM）や1,3-ジメトキシプロパン（DMP）などの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン（THF）あるいは1,3-ジオキソラン（DOL）等の環状エステルに六ふっ化リンリチウム（ LiPF_6 ）、四ふっ化ホウ素リチウム（ LiBF_4 ）、ビストリフルオロメチルスルホン酸イミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）等の溶質を溶解させたものが多く用いられている。また、近年では完全固体ポリマー電解質やポリマーマトリックス中に上記電解液を取り込んだいわゆるゲルポリマー電解質も多く用いられるようになってきている。

【0008】

セパレータは、前記の非水電解液に不溶なものであり、例えばポリエチレンまたはポリプロピレン樹脂製の多孔膜が用いられている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、カーボンブラックや黒鉛系材料は前述の電解液に対し、極めて濡れ性が低い。これは黒鉛系材料の表面自由エネルギーが $2\sim 10\text{ dyne/cm}$ であるのに対し、ポリマー電解質も含め、電解質の表面張力が $30\sim 50\text{ dyne/cm}$ であることによる。このように電解質に対して電極材料の濡れ性が低い場合には、電極反応が均一に起こらず、結果として保存特性、高率放電特性の低下につながる。また、セパレータに用いられる、ポリエチレンや、ポリプロピレンの表面自由エネルギーは 30 dyne/cm 程度であることから、電解液の種類によっては完全には濡れがたい。また、リチウムイオン二次電池に代表される非水電気化学装置の多くは正極活物質、負極活物質およびカーボンブラック等の粉体をバインダーと共に混練したペーストを板状の金属性集電体に塗着するか、もしくは網状の金属集電体に圧入して構成されるために多孔質電極となってい

る。そのため均一、かつ迅速な電極反応を実現するためには多孔質電極の細孔にまで電解質が速やかに行き渡る必要がある。しかしながら、表面張力が大きな電解質の場合には毛細管現象による浸透が起こりにくい。これは電解質が孔の壁を濡らした場合には孔内の電解質の端面は凹面の状態をして浸透するが、表面張力の大きな電解質の場合、孔に入る前に電解質の端面は凸状（半球状）の形態であって、電解質が孔内には浸透しない。その結果、僅かに電解質と接した部分のみで電極反応が起こるために、活物質が局所的に過充電状態あるいは過放電状態になり、活物質の結晶構造が損傷を受けたり、電解質が分解して、ガス発生することにより、寿命特性、保存特性、高率放電特性等が低下する。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、非水電気化学装置に用いられる電極材料に対し、均一に“濡らす”ことができる電解液条件を検討した結果、非水電解質の表面張力と極板やセパレータといった固体要素の表面自由エネルギーとの差が 10 dyne/cm 以下であれば、極板およびセパレータをほぼ濡らすことができることを見出したことによる。

【 0 0 1 1 】

また、電解質の表面張力を制御するためには、電気化学的・熱的に安定なフッ素系界面活性剤を電解質に添加することが好ましく、その添加量は $0.0001 \sim 2.0 \text{ wt\%}$ が好ましい。

【 0 0 1 2 】

フッ素系界面活性剤としてはフルオロアルキル ($C_2 \sim C_{20}$) カルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホンイルグルタミン酸ジナトリウム、3-〔フルオロアルキル ($C_6 \sim C_{11}$) オキシ〕-1-アルキル ($C_3 \sim C_4$) スルホン酸ナトリウム、3-〔 ω -フルオロアルカノイル ($C_6 \sim C_8$) -N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、N-〔3-（パーフルオロオクタンスルホンアミド）プロピル〕-N、N-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルカルボン酸 ($C_7 \sim C_{13}$)、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキル ($C_4 \sim$

C12) スルホン酸塩 (Li、Na、K)、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6～C10) -N-エチルスルホニルグリシン塩 (K)、リン酸ビス (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキル (C6～C16) エチルリン酸エステル、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物が挙げられる。

特にフッ素系界面活性剤で好ましいものはパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物のうち、一般式 $C_n F_{2n+1} SO_3 N (C_m H_{2m+1}) CH_2 CH_2 O (CH_2 CH_2 O)_x H$ (n は 4～18、 m は 1～4、 x は 5～25) であって、このフッ素系界面活性剤を 0.001～1.0 wt % 添加する。

【0013】

本発明により、炭素材料を電極に用いた非水電気化学装置において、電極に対する電解質の濡れ性が高められる結果、寿命特性、保存特性、高率放電特性等に優れたものを提供できるものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

請求項1～請求項3に記載の発明は、炭素材料、金属酸化物材料、樹脂等から構成される電気化学素子において、電解質の表面張力と固体材料の表面自由エネルギーの差が 10 dyne/cm 以下の組合せとしたことを特徴とする非水電気化学装置である。

【0015】

固体物質が液体物質に対して完全に濡れるという現象は、固体の表面自由エネルギーが液体の表面張力を上回ったときの現象であることは公知である。しかしながら、炭素材料、特にグラファイトは最も疎水性の強い、すなわち表面自由エネルギーの小さな物質であり、これを完全に液体等の流動性物質で濡らすことは極めて困難である。ところが、電解質の表面張力 γ_l が極板またはセパレータの表面自由エネルギー γ_{se} および γ_{sl} との差 ($\gamma_l - \gamma_{se}$ および $\gamma_l - \gamma_{ss}$) が 10 dyne/cm 以下であれば、電極反応が十分に進行することを見出

したことに基づいたものである。

【0016】

請求項4～請求項6に記載の発明は、非水電解質の表面張力が10～45 dyne/cmであることを特徴としたものであり、ここでいう非水電解質とは液体、ゲル状、固体高分子電解質をさす。液体非水電解質は非水溶媒に溶質を溶解したものであり、溶媒としては炭酸エチレン（EC）、炭酸プロピレン（PC）、炭酸ブチレン（BC）、炭酸ビニレン（VC）といった環状炭酸エステルやその誘導体、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸ジエチル（DEC）、炭酸エチルメチル（EMC）などの鎖状炭酸エステルやその誘導体、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）といった環状カルボン酸エステルやその誘導体、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類やその誘導体、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類やその誘導体、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類やその誘導体のほか、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。

【0017】

溶質としては LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、ビス（1,2-ベンゼンジオレート（2-）-O, O'）ほう酸リチウム、ビス（2,3-ナフタレンジオレート（2-

$(-O, O')$ ほう酸リチウム、ビス(2, 2'-ビフェニルジオレート(2-
 $-O, O')$ ほう酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベン
 ゼンスルホン酸 $-O, O')$ ほう酸リチウム等のほう酸塩類、ビステトラフルオ
 ロメタンスルホン酸イミドリチウム($(CF_3SO_2)_2NLi$)、テトラフルオ
 ロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム($LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$)、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリ
 チウム($(C_2F_5SO_2)_2NLi$)等のイミド塩類からなる群より選ばれる少な
 くとも1つの溶質と組み合わせて用いることができる。ゲル状電解質は上記液体
 非水電解質を樹脂マトリクス中に取り込み、ゼリー状としたものである。ここで
 用いられる樹脂としては、ポリエチレンオキシaid、ポリふっ化ビニリデン、ポ
 リアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル
 酸エチル等を用いることができる。高分子固体電解質としてはポリエチレンオキ
 サイド、ポリプロピレンオキシaidあるいはこれらの共重合体に上記溶質を溶解
 させたものを用いることができる。さらにこれら電解質にはサイクル特性向上、
 高率放電特性向上、保存特性向上のために種々の添加剤を加えることも可能であ
 る。

【0018】

これら電解質の表面張力が $10 \sim 45 \text{ dyne/cm}$ であれば、疎水性の強い
 グラファイトも完全に疎液することなく、部分的に濡れるようになる。その結果
 、電極反応が十分に進行する。

【0019】

請求項7～請求項13に記載の発明は、非水電解質の表面張力を低下させる手
 段に関するものであり、より具体的にはフッ素系界面活性剤を電解質に添加する
 ことを特徴としたものである。

【0020】

界面活性剤には、N-アシルアミノ酸およびその塩、アルキルエーテルカルボ
 ン酸およびその塩、アシル化ペプチドに代表されるカルボン酸塩型、アルキルベ
 ンゼンスルホン酸およびその塩、アルキルナフタレンスルホン酸およびその塩、
 ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等に代表されるスルホン酸塩型、高級ア

ルコール硫酸エステル塩に代表される硫酸エステル塩型、脂肪族アミン塩型、脂肪族四級アンモニウム塩型、イミダゾリニウム塩型、エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、フッ素系等種々のものがある。しかしながら、これら界面活性剤は電気化学装置内において極めて強い酸化・還元雰囲気にとさらされる。したがって、電気化学的に安定であることが要求される。さらに、グラファイト等炭素材料を濡らすために極めて低い表面張力を達成し得るものは、フッ素系界面活性剤である。

【0021】

フッ素系界面活性剤は、その表面張力低下能の高さから、その添加量も0.0001～2.0wt%と極めて低濃度で効果を発現するものである。

【0022】

本発明に用いられるリチウム二次電池の正極および負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に吸蔵・放出できる正極活物質や負極材料に導電剤、結着剤等を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

【0023】

負極材料は金属リチウム、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料を使用して構成する。リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭素等の炭素材料やポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 TiS_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物あるいは遷移金属硫化物、アルカリ金属と合金化するアルミニウム（Al）、鉛（Pb）、錫（Sn）、ビスマス（Bi）、シリコン（Si）などの金属やアルカリ金属格子間挿入型の立方晶系の金属間化合物（ AlSb 、 Mg_2Si 、 NiSi_2 ）やリチウム窒素化合物（ $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_x\text{N}$ （Mは遷移金属））等が挙げられる。また、これらの負極材料を混合して用いることもできる。

【0024】

本発明に用いられる負極用導電剤は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例

例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独またはこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。また、本発明の負極材料はそれ自身電子伝導性を有するため、導電剤を添加しなくても電池として機能させることは可能である。

【 0 0 2 5 】

本発明に用いられる負極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体を挙げられ、これらの材料を単独または混合物として用いることができる。また、これ

らの材料の中でより好ましい材料は、電気化学的還元に対し安定で、表面自由エネルギーも比較的小さなスチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の (Na^+) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の (Na^+) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na^+) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na^+) イオン架橋体である。

【0026】

本発明に用いられる負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。その形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラステ、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0027】

本発明に用いられる正極材料には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$ ($\text{M} = \text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 、 B のうち少なくとも一種)、(ここで $x = 0 \sim 1.2$ 、 $y = 0 \sim 0.9$ 、 $z = 2.0 \sim 2.3$) があげられる。ここで上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極活物質を用いることも可能である。また、複数の異なった正極活物質を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子

の平均粒径は、特に限定はされないが $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0028】

本発明で使用される正極用導電剤は、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独またはこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好ましい。導電剤の添加量は特に限定されないが、 $1 \sim 50$ 重量%が好ましく、中でも $1 \sim 30$ 重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは $2 \sim 15$ 重量%が特に好ましい。

【0029】

本発明に用いられる正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明の好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体または前記材料の（Na

⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の (N a⁺) イオン架橋体が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

特に、この中で好ましいのは耐熱温度が高く、電気化学的に安定で表面自由エネルギーも低いポリフッ化ビニリデン (P V D F) である。

【 0 0 3 1 】

本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、あるいはチタンを処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。その形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。その厚みは特に限定されないが、1 ~ 5 0 0 μ m のものが用いられる。

【 0 0 3 2 】

電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導伝剤およびその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0 ~ 3 0 重量% が好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明における電極としての負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面に対向して負極合剤面が存在していることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげるシャットダウン機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独または組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正、負極材料、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、その空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。

【0035】

電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

【0036】

また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に広く用いることができる。

【0037】

本発明において非水電解質を電池内に添加する量は特に限定されないが、正極材料や負極材料の量、電池のサイズによって必要量を用いることができる。溶質の非水溶媒に対する溶解量は特に限定されないが、非水溶媒に対して $0.1 \sim 40 \text{ wt}\%$ が好ましい。

【0038】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0039】

電極の表面自由エネルギーの測定

正極板Aは、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、導電剤の炭素粉末10重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水

N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。また、正極板Bはコバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、導電剤の炭素粉末10重量%とポリテトラフルオロエチレン5重量%をカルボキシメチルセルロース水溶液に分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後圧延して作製した。

【0040】

ここで作製した正極板AおよびBにエタノール（表面張力 24 dyne/cm ）、p-キシレン（ 31 dyne/cm ）、リン酸トリメチル（ 40 dyne/cm ）、エチレングリコール（ 50 dyne/cm ）、ホルムアミド（ 59 dyne/cm ）および水（ 72 dyne/cm ）の液滴を滴下し、それぞれの溶媒の接触角 θ を測定し、溶媒の表面張力に対して $\cos\theta$ をプロットする。このプロットを直線近似し、 $\cos\theta=1$ で交差したときの表面張力値を電極の表面自由エネルギーとした。これにより得られた電極の表面自由エネルギーは、正極板Aが 28 dyne/cm 、同Bは 20 dyne/cm であった。

【0041】

セパレータの表面自由エネルギーの測定

5種類のポリエチレン製多孔質セパレータの表面自由エネルギーの測定を電極の表面自由エネルギーの求め方に準じておこなった。その結果を（表1）に示す。

【0042】

【表1】

	表面自由エネルギー (dyne/cm)
セパレータA	20
セパレータB	24
セパレータC	27
セパレータD	31
セパレータE	34

【0043】

電解質の表面張力の測定

炭酸エチレン (EC) と γ -ブチロラクトン (GBL) を体積比で 1 : 3 を混合し、この混合溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) を溶解させ、1.2M の LiPF_6 -EC/GBL 電解液を調製し、各電解液に種々の界面活性剤を 0、0.00001、0.001、0.01、0.1、1.0、2.0、5.0 wt % 添加した際の表面張力を測定した結果を (表 2) に示した。また、併せてこの電解液 50 ml 中に平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の黒鉛粉末を 0.2 g 混入し、静置した状態で黒鉛粉末の沈降の有無を調べた結果を (表 3) に示した。

【0044】

【表 2】

添加量 (wt%)	表面張力 (dyne/cm)				
	パーフルオロアルキル (C3)カルボン酸	パーフルオロアルキル (C4)スルホン酸 Li	N-ブチル-N-(2- ヒドロキシエチル)パー フルオロオクタンスルホ ンアミド	パーフルオロアルキルエ チレンオキシド付加 物	パーフルオロオクタンス ルホン酸ジエタノール アミド
0	48	48	48	48	48
0.00001	48	48	47	46	47
0.0001	47	45	44	44	44
0.01	39	38	35	33	34
0.1	28	32	31	29	31
1.0	28	26	25	24	24
2.0	28	25	25	23	24
5.0	28	25	25	23	24

【0045】

【表 3】

添加量 (wt%)	黒鉛粉末沈降の有無				
	パーフルオロアルキル (C3)カルボン酸	パーフルオロアルキル (C4)スルホン酸 Li	N-ブチル-N-(2- ヒドロキシエチル)パー フルオロオクタンスルホ ンアミド	パーフルオロアルキルエ チレンオキシド付加 物	パーフルオロオクタンス ルホン酸ジエタノール アミド
0	無	無	無	無	無
0.00001	無	無	無	僅かに沈降	無
0.0001	無	僅かに沈降	僅かに沈降	僅かに沈降	僅かに沈降
0.01	ほぼ完全に 沈降	ほぼ完全に 沈降	ほぼ完全に 沈降	ほぼ完全に 沈降	ほぼ完全に 沈降
0.1	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降
1.0	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降
2.0	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降
5.0	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降	完全に沈降

【 0 0 4 6 】

本実施例によればフッ素系界面活性剤を添加することにより、電解液の表面張力が 45 dyne/cm 以下となった場合に、黒鉛粉末に対する濡れ性の向上が認められた。

【 0 0 4 7 】

円筒型電池の製造方法

図 1 に本発明における円筒型電池の縦断面略図を示す。正極板 5 および負極板 6 がセパレータ 7 を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース 1 内に収納されている。そして、上記正極板 5 からは正極リード 5 a が引き出されて封口板 2 に接続され、負極板 6 からは負極リード 6 a が引き出されて電池ケース 1 の底部に接続されている。電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn 合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチックおよびこれと金属の併用したものを用いることも可能である。8 は絶縁リングで極板群 4 の上下部にそれぞれ設けられている。そして、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶開口

部を密閉した。

【0048】

正極板には先の2種類の極板A、Bを用いた。

【0049】

一方、負極板6は人造黒鉛粉末75重量%に対し、導電剤である炭素粉末20重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0050】

このようにして作製した正、負極板にリードをそれぞれスポット溶接した後（表1）に示した5種類のポリエチレン製多孔質セパレータを極間に挟んで対向させ、巻回してジェリーロール型の極板群を構成した。

【0051】

炭酸エチレン（EC）と γ -ブチロラクトン（GBL）を体積比で1：3に混合し、この混合溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶解させ、1.2Mの LiPF_6 -EC/GBL電解液を調製した。この電解液に $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ を0.00001、0.0001、0.01、0.1、1.0、2.0、5.0wt%添加したものを、先の極板群を挿入した電池ケース内に注液し、封口板を用いて、密封した。

【0052】

尚、作製した円筒型電池は直径18mm、高さ65mm、設計容量1600mAhである。

この電池を4.2Vの定電圧で充電した後、0.2C、2Cの放電電流で放電して得られた放電容量の比を（表4）に示した。

また、2Cの放電後、再度、4.2Vの定電圧充電を行った後、60℃で1ヶ月間保存した電池を2Cの放電電流で放電した結果を保存前の2C容量に対する比で（表5）に示した。

【0053】

【表 4】

添加量 (wt%)	極板 種類	高率放電容量比(%)				
		セパレータ A	セパレータ B	セパレータ C	セパレータ D	セパレータ E
0	A	58	61	64	67	69
	B	53	55	60	64	66
0.00001	A	66	68	70	71	72
	B	63	65	66	67	68
0.0001	A	69	71	73	74	76
	B	67	68	69	71	72
0.01	A	74	78	80	81	82
	B	70	72	74	77	79
0.1	A	82	85	85	86	87
	B	80	84	84	85	85
1.0	A	88	90	90	90	90
	B	86	90	90	90	87
2.0	A	88	91	91	92	93
	B	86	91	91	92	92
5.0	A	88	88	89	91	93
	B	86	91	91	92	92

【 0 0 5 4 】

【表 5】

添加量 (wt%)	極板 種類	保存前後2C放電容量比(%)				
		セパレータ A	セパレータ B	セパレータ C	セパレータ D	セパレータ E
0	A	59	62	65	68	70
	B	54	56	61	65	67
0.00001	A	67	69	71	72	73
	B	64	66	67	68	69
0.0001	A	70	72	74	75	77
	B	68	69	70	72	73
0.01	A	75	79	81	82	83
	B	71	73	75	78	80
0.1	A	83	86	86	87	88
	B	81	85	85	86	86
1.0	A	89	91	91	91	91
	B	87	91	91	91	88
2.0	A	89	92	92	93	94
	B	89	92	92	93	93
5.0	A	88	88	89	91	93
	B	86	91	91	92	92

【 0 0 5 5 】

本実施例の結果から、電極の表面自由エネルギー γ_{se} と電解質の表面張力 γ_l との差($\gamma_l - \gamma_{se}$)が 10 dyne/cm 以下であって、かつセパレータの表面自由エネルギー γ_{ss} と電解質の表面張力 γ_l との差($\gamma_l - \gamma_{ss}$)が 10 dyne/cm 以下である場合には極めて良好な高率放電特性および保存特性を発揮することがわかった。

【0056】

なお、本実施例での正極材料はコバルト酸リチウムについて説明したが、ニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムのような他の遷移金属酸化物や二硫化チタン、二硫化モリブデンといった遷移金属硫化物などを用いた場合でも同様の効果が得られることは明らかである。また、負極材料としては人造黒鉛で説明したが、金属リチウム、リチウム合金および化合物負極、リチウムを吸蔵・放出しうる人造黒鉛以外の炭素材料等用いた場合でも本発明の本質を変えることなく、同様の効果が得られる。

【0057】

さらに、電極の作製方法についても本発明の本質を変えるものではなく、任意に応用できる。

【0058】

この他、本実施例に用いた電解液の組み合わせ並びに混合比、支持電解質の添加量は一意に決まるものではなく、任意の組み合わせ、混合比および添加量とすることが可能であり、その場合にも同様な効果が得られた。ただし支持電解質については、その耐酸化電圧の関係から、用いる正極材料によって、その種別の選定が必要となる。

【0059】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、電極ならびにセパレータが非水電解質で均一に濡れるため、反応分布が均一となる結果、高率充放電特性および保存特性に優れた新規な非水電気化学装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

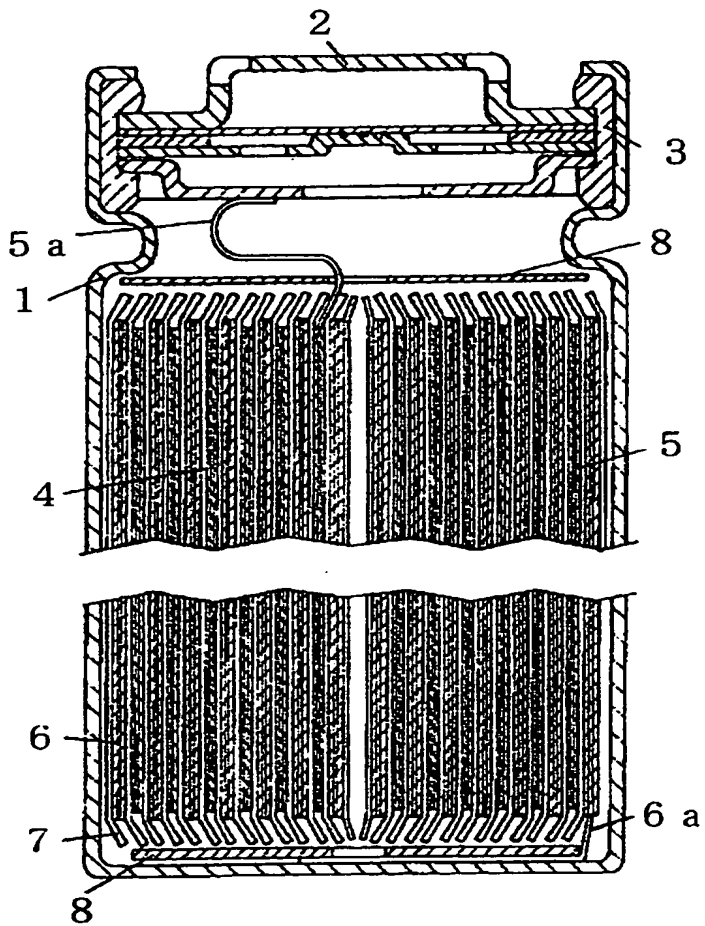
本発明の一実施の形態による円筒型電池の縦断面略図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5 a 正極リード
- 6 負極板
- 6 a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 絶縁リング

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水電解質を用いた電気化学装置で、セパレータ、電極の非水電解質に対する濡れ性が悪い場合には保存特性、高率放電特性が低下する。

【解決手段】 電極の表面自由エネルギー γ_{se} と電解質の表面張力 γ_l との差 $(\gamma_l - \gamma_{se})$ が 10 dyne/cm 以下であって、かつセパレータの表面自由エネルギー γ_{ss} と電解質の表面張力 γ_l との差 $(\gamma_l - \gamma_{ss})$ が 10 dyne/cm 以下となるように非水電解質、セパレータおよび電極を組み合わせる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社